

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-197193

(43)Date of publication of application : 06.08.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 04-254766

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 24.09.1992

(72)Inventor : KANBAYASHI MAKOTO
KASUYA TAKASHIGE
NAKAMURA TATSUYA
CHIBA TATSUHIKO
NAGATSUKA TAKAYUKI

(30)Priority

Priority number : 03271863

Priority date : 25.09.1991

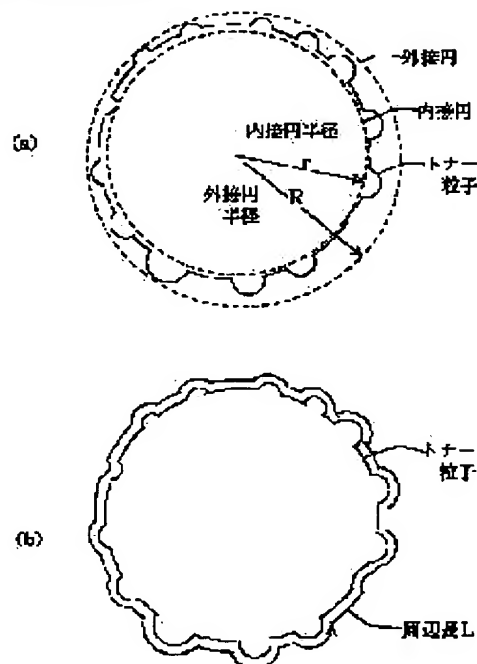
Priority country : JP

(54) TONER FOR ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a toner for electrostatic charge image development having excellent blocking resistance, excellent low-temperature fixing property and mold releasing property, and stably high developing property even in the high-temperature and high-humidity environment.

CONSTITUTION: Toner grains of a toner for electrostatic charge image development having the toner grains obtained by suspension polymerization contain at least two types of constituents: high-softening point resin (A) and low-softening point resin (B), and have a structure divided into the phase A mainly made of the high-softening point resin (A) and the phase B mainly made of the low-softening point resin (B). No phase B exists near the surface to the depth 0.15 times the toner grain size from the surface of the toner grains, and the toner grains contain 1,000ppm or below of an organic solvent, a polymerized monomer, or their mixture. The relation of $1.00 < R/r \leq 1.20$ preferably exists between the maximum inscribed circle having a radius (r) and the minimum circumscribed circle having a radius R for the projection plane of the toner grains. The relation of $1.01 < L/1 < 2.00$ is preferably satisfied between the peripheral length L of the projection plane of the toner grains and the circumference (1) of the inscribed circle.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of

31.10.2000

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-197193

(43)公開日 平成5年(1993)8月6日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 9/08
9/087

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08 3 6 5
3 2 5
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数5(全12頁)

(21)出願番号 特願平4-254766

(22)出願日 平成4年(1992)9月24日

(31)優先権主張番号 特願平3-271863

(32)優先日 平3(1991)9月25日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 神林 誠

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ
ン株式会社内

(72)発明者 粕谷 貴重

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ
ン株式会社内

(72)発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ
ン株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

最終頁に続く

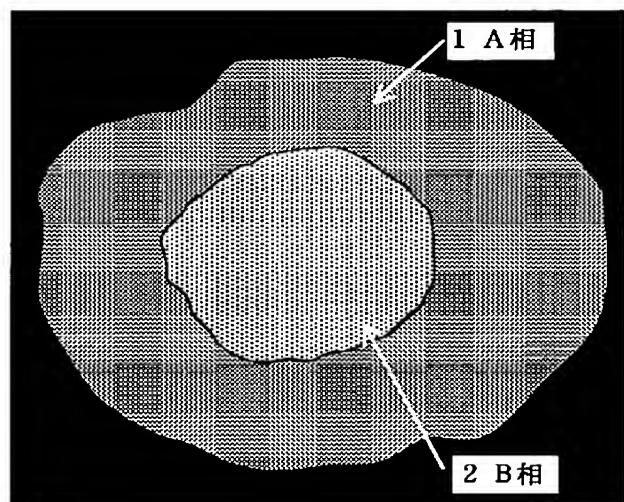
(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【目的】 高温高湿環境下においても耐ブロッキング性に優れ、さらに低温定着性及び離型性に優れ、安定して高い現像性を示す静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【構成】 懸重合法によって得られたトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は、高軟化点樹脂(A)及び低軟化点物質(B)の少なくとも2種の成分を含有しており、かつ、該高軟化点樹脂

(A)を主体とするA相と該低軟化点物質を主体とするB相とに分離した構造を有していて、トナー粒子表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、該B相が存在せず、該トナー粒子は、有機溶剤、重合性単量体或はそれらの混合物を1,000ppm以下含有していることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 懸濁重合法によって得られたトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、

該トナー粒子は、高軟化点樹脂（A）及び低軟化点物質（B）の少なくとも2種の成分を含有しており、かつ、該高軟化点樹脂（A）を主体とするA相と該低軟化点物質を主体とするB相とに分離した構造を有していて、トナー粒子表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、該B相が存在せず、該トナー粒子は、有機溶剤、重合性単量体或いはそれらの混合物を1,000ppm以下含有していることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該トナー粒子は、投影面に対し半径rの最大内接円と半径Rの最小外接円との間に下記関係

(1)

$$1.00 < R/r < 1.20 \cdots (1)$$

を満足し、かつ該トナー粒子の表面には、投影面の周辺長Lと、内接円の円周1との間に下記関係(2)

$$1.01 < L/1 < 2.00 \cdots (2)$$

を満足する凹凸が形成されていることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該トナー粒子の高軟化点樹脂（A）と低軟化点物質（B）との成分比は、A:B=50:50~95:5であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該低軟化点物質（B）は軟融点ワックスであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 該低軟化点物質（B）は30~130℃の融点を有することを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真の如き画像形成方法において、静電荷像を現像し、熱定着を行うための静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】記録体上の電氣的、あるいは磁氣的な静電荷潜像を顕像化するために、トナーと称される検電性、あるいは感磁氣性の微粒子を該潜像に吸着せしめて可視像とする画像形成方法がある。

【0003】その代表例である電子写真法としては、例えば米国特許第2,297,691号明細書に記載されている如く多数の方法が知られている。この電子写真法においては、一般には、光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像してトナー像を形成し、必要に応じて紙の如き転写材にこのトナー画像を転写した後、加熱、加圧及び／又は溶剤蒸気を用いてトナー画像を該転写材に定着することにより、複写物を得る。現在、複写

物の定着の強度、転写物のハンドリングの容易さ、作業の快適性といった点で熱を利用した定着方法が主流をなしている。熱定着法としては、ヒートチャンバー法の如く輻射熱を利用した方法もあるが、熱したロール状の加熱体をトナー画像に押し当てて定着する所謂熱ローラ定着法が、熱効率の高さと高速対応性と安全性の高さでもっとも多くの機械で採用されている。しかしながら、効率が高いとは言っても熱溶解に使用されるエネルギーは複写機内で占めるところはかなり大きなものであり、さらに直接溶解したトナー像と接触するためにトナーが熱ロールに付着して後の画像を汚す所謂オフセット現象や、甚だしくは被定着物ごと熱ロールに巻き付いてしまう所謂巻き付き現象が避け難いと言う欠点がある。トナーの融解に要するエネルギーを小さくするためには、低温で溶解する成分の量を増やし、トナーの熱ロールへの付着を減らすには、トナー結着樹脂とは解け合わずトナー結着樹脂よりも早く流動化し、凝集エネルギーが小さいワックスや、オイルの類を存在させると効果が大であるが、こうした物質は同時にトナーの流動性を低め、現像性を著しく低下させる欠点がある。

【0004】従来、これらの目的に用いるトナーは、一般に熱可塑性樹脂中に染料及び／又は顔料あるいは磁性体からなる着色材を混合・溶解し、着色材を均一に分散させた後、微粉碎、分級することにより、所望の粒径を有するトナーとして製造されてきた。この方法は技術として比較的安定しており、各材料、各工程の管理も比較的容易に行うことが出来るが、破断面に内容物が露出するため、前述した低融点化のための成分や離型のための成分を効果的な程には充分含有することが出来なかった。さらに、この方法では材料を混合、固定化するために一旦結着樹脂とともに溶解させること、さらに溶解物を冷却した後機械的に粉碎することエネルギーの効率が悪く、トナーの微粒子化を機械的な粉碎によるために粒度が広くなり易く、後の分級工程で所望の粒度分布に整える必要があり、製品収率を高められないという難点もある。こうした問題点を解消するためあらたなる製造方法として、所謂重合法によるトナー製造方法が提案されている。

【0005】例えば特公昭36-10231号公報、特公昭47-51830号公報、特公昭51-14895号公報、特開昭53-17735号公報、特開昭53-17736号公報、及び特開昭53-17737号公報に記載の所謂懸濁重合法によるトナー製造方法がある。懸濁重合法においては、結着樹脂、染料及び顔料の如き着色剤、磁性体、カーボンブラック、荷電制御剤、ワックス及びシリコンオイルの如き離型剤のようなトナー中に内包することを要求される物質を、必要に応じて重合開始剤や分散剤とともに重合性単量体中に均一に溶解、あるいは分散せしめて重合性組成物とし、この重合性組成物を分散安定剤を含有する水系連続相に分散機を使用

して微粒子を形成した後、重合反応を起こさせて固化し、重合終了時に所望の粒径のトナー粒子を、一気に得ようと言うものである。

【0006】この方法によれば、粉碎工程がないので、前述の粉碎法に関わる問題が生ぜず、熔融工程、粉碎工程ばかりで無く、その後の分級工程の省略をも可能とする場合もあり、エネルギーの節約、時間の短縮、工程収率の向上の如きコスト削減効果が大きい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、これまで水性媒体中での懸濁重合では、極性成分は界面付近に集中し非極性成分は中心部に集まる性質を利用して、通常の混練及び粉碎に頼るトナー製造方法では製造、あるいは保存不可能なシリコンオイルやワックス類あるいは分子量3000以下の低分子量成分を多量に含有させた重合トナーを開発し、低温で定着可能で定着時に定着器への離型剤の塗布を必要としないトナーを得た。

【0008】懸濁重合法では、スチレン-アクリル系のビニル系重合性単量体の場合重合開始剤量を0.5~20重量%とし、開始剤の半減期が0.5~30時間になるように重合温度を設定すると、大旨熱定着トナーとして使用可能なトナー組成物を得ることが出来る。

【0009】この設定で重合転化率が90%以上になれば攪拌を停止してもトナー粒子が合体して餅状になることは無くなり、例えば重合転化率が97~98%に達した時点で取り出して乾燥すれば、特に問題も無くトナーとして使用可能となる。

【0010】しかしながら、この重合トナー系中に低温熔融のワックスを多量に含有させると、通常的环境下では何ら問題なく良質な画像を得ることが出来るが、高温な環境に放置すると耐ブロッキング性が低下し、かつ著しく現像性が低下するという現象が発生した。

【0011】米国特許第4971879号明細書は、樹脂中の残存モノマーが200ppm以下の懸濁重合によって得られたトナー用樹脂を記載している。

【0012】しかしながら、米国特許第4971879号明細書には、トナー用樹脂の残存モノマー量を減らすことが記載されており、上記のワックスを多量に含有した懸濁重合により得られたトナーにおける残存モノマーを減らすことに関する技術とは本質的に異なるものである。

【0013】さらに、懸濁重合によって得られたトナー形状に着目してみると、トナーは真球状であり、従来より高画質に適した形状と見なされてきた。しかしながら、球状のトナーは各種外添剤を添加した際、その特性が劣化しやすい傾向にあり耐久性に優れたトナーにはなり得ず、また一般に球形のトナーは感光体への付着力が強く、転写不良に伴う画像劣化や、転写工程後のクリーニング不良が発生し易いという弊害もまた確認された。

【0014】本発明の目的は、上述の如き問題を解決し

た静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0015】本発明の目的は、高温高湿環境下においても耐ブロッキング性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0016】本発明の目的は、低温で定着し、離型性に優れ、安定して高い現像性を示す静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0017】本発明の目的は、高い画像濃度の得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0018】本発明の目的は、長期間の使用で性能の変化のない静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の目的は、以下の構成により達成される。

【0020】懸濁重合法によって得られたトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は、高軟化点樹脂(A)及び低軟化点物質(B)の少なくとも2種の成分を含有しており、かつ、該高軟化点樹脂(A)を主体とするA相と該低軟化点物質を主体とするB相とに分離した構造を有していて、トナー粒子表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、該B相が存在せず、該トナー粒子は、有機溶剤、重合性単量体或いはそれらの混合物を1,000ppm以下含有していることを特徴とする静電荷像現像用トナーを用いる。

【0021】以下、本発明を詳細に説明する。

【0022】本発明のトナーは、図1に示すように、その内部構造は表層部(A相)と中心部(B相)とを有し、明確な界面によって2相に分かれている。このようなカプセル的な構造を取り、表層部と中心部で機能分離させることによって、従来のトナーではできなかったトナー設計が可能となる。具体的には、表層部には高軟化点樹脂を用いて、耐ブロッキング性や現像器の攪拌に対して強いトナーとし、中心部には低軟化点物質を用いて、定着性も同時に優れたトナーとすることができる。さらに、中心部には、低融点の離型性物質を含有させておいて、定着時の加圧によってそれをしみ出させることにより、耐オフセット性が著しく改良できる。さらに、帯電制御性は、表層部のみに付与すれば良い。

【0023】従来、特公平1-53786号公報などで提案されている所謂擬似カプセルに対して、本発明では、しっかりとした表層部が形成されているので、熱や圧力を加えない限り、中心部の物質が表層部へしみ出して来ることがない。よって、中心部の低軟化点物質がキャリアや現像スリーブを汚染する現象も著しく改善される。特に、中心部に含有させる物質を多く含ませた場合において擬似カプセルよりも優れている。

【0024】さらに本発明のトナーは、懸濁重合法により重合体中の低分子量成分及び非極性成分の如き低軟化点物質(B)をトナー粒子中心部に内包化するものであ

る。しかしながら、この懸濁重合法によってトナーを攪拌する場合には、重合反応が進むにつれて重合性単量体系の粘度が増大し、ラジカル種や重合性単量体の移動が困難になり、系内に未反応の重合性単量体が残留し易い。通常の粉砕法で製造したトナーの場合、トナー用樹脂の製造時、或は熔融混練時に加える熱により残留重合性単量体を追い出すことが出来るが、直接トナーを製造する懸濁重合法で製造したトナーの場合には高い熱を加えることは出来ないで、通常の粉砕法トナーに比べると多量の重合性単量体がトナー粒子中に内蔵されて残ることになる。ここでこの懸濁重合法に依るトナーを水の存在しない状態で高温に放置すると、未反応の重合性単量体が徐々に表面から揮散してゆく時に、中心部の低分子量成分や無極性成分の如き低軟化点物質を表面部に搬送し残してゆくことによってトナーの現像性を劣化させるものと思われる。トナー中には、重合性単量体以外にも揮発性の有機溶媒成分が微量存在し、これらを含めて全溶剤成分の含有量を、懸濁重合トナー製造時に1,000ppm以下になるよう規制することに依って多量の低軟化点物質を内包化したまま高温下に放置しても劣化してブロッキングが生じることの無いトナーを得ることが出来る。

【0025】さらに本発明のトナーは、その表面に凹凸を有することが好ましい。その表面形状の一例を図2に示す。このような凹凸を表面に有することによりトナー粒子同士の接触点が小さくなり、耐ブロッキング性が向上し、さらに耐ブロッキング性の長期安定性も向上することが、明らかとなった。一般に、トナーに流動性付与剤を添加することによって、それがスペーサーとなり、耐ブロッキング性が向上する。しかし、流動性付与剤のような各種添加剤は、通常の懸濁重合による球形トナーに用いた場合、攪拌などの応力によって、添加剤がトナー粒子表面に固着してしまい、添加剤の機能が阻害される現象が起こる。これに対してトナー粒子の表面に凹凸を有する場合には、トナー粒子表面の凹凸が添加剤の劣化を防止するので、良好な耐ブロッキング性が長期的に維持されるものと考えられる。さらに、トナー表面に凹凸があることによって、クリーニング性も向上する。

【0026】本発明の懸濁重合法によって生成されたトナーは実質的に球形であるので、高画質な画像が得られ、かつ、現像器の攪拌による微粉砕も生じにくいので、微粉によるカブリや飛散も生じない。

【0027】本発明では、少なくとも高軟化点樹脂Aと低軟化点物質Bの2種の成分を、好ましくはA:B=50:50~95:5の範囲で含有し、Aを主体とする相とBを主体とする相とに分離した構造を有する。Aを主体とする相が表層部となり、Bを主体とする相が中心部に存在する。

【0028】樹脂Aの好ましい範囲としては、GPCによる分子量分布で、重量平均分子量Mwが5,000~

200,000であり、フローテスターによる流出開始点が65~100℃であることが好ましい。樹脂Aは、懸濁重合で得られる樹脂であれば、いずれの樹脂も用いることが出来るが、帯電サイトとなりうる官能基や紙との接着性を高める官能基を有していてもよい。

【0029】上記懸濁重合に使用できる重合性単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；アクリルアミドが挙げられる。

【0030】これらの単量体は単独、又は混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレン系単量体を単独で、又はほかの単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0031】本発明に用いる成分Bの好ましい範囲としては、GPCによる分子量分布で重量平均分子量Mwが300~10,000であることが好ましく、融点が30~130℃であることが好ましく、60~100℃であることがより好ましい。融点が30℃よりも低いと、定着する時に低温オフセットなどを助長して悪影響を与えてしまい、融点が130℃よりも高いと、トナー製造時に樹脂Bが固化し造粒性が悪化する。

【0032】成分Bとしてワックスを用いると本発明の効果がより一層発揮される。本発明に用いられるワックス類としては、パラフィン系ワックス、ポリオレフィン系ワックス及び、これら酸化物やグラフト処理物の如き変性物の他、高級脂肪酸、及びその金属塩、アミドワックスが挙げられる。

【0033】樹脂Aと成分Bの成分比としては、A:B=50:50~95:5であることが好ましく、より好ましくはA:B=70:30~90:10が良い。A:B=50:50よりも成分Bが多いと、カプセル構造が保てなくなることがあり、A:B=95:5よりも成分Bが少ないと成分Bの作用効果が十分に発揮されなくなる。

【0034】本発明では、トナー粒子表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体と

する相が存在しない。すなわち、概念的には表面層がトナー粒子の0.15倍の厚みがあるということであるが、例えばクラックがあり、0.15倍の厚さが無い部分があっても、その部分にBを主体とする相が存在しなければ、本発明の範囲に含まれる。トナー粒子表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍にBを主体とする相が存在すると、カプセル構造が不安定となり、例えばブロッキングが悪化してしまう。

【0035】本発明においては、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡による観察によってトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍にBを主体とするB相が存在するか確認する。

【0036】本発明におけるトナー粒子は、先に述べたように実質的に球形であることが好ましく、トナー粒子の投影面に対し、半径 r の最大内接円と半径 R の最小外接円との間に、

$$1.00 < R/r \leq 1.20$$

の関係があることが好ましい。 R/r が大きくなるとその形状は球形から離れる方向であり、1.20を越えると、球形トナーの特徴が現れなくなる。これら球形トナー粒子の重量平均粒径は、好ましくは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 12 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $4 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【0037】更に、本発明においては、トナー粒子の投影面の周辺長 L と内接円の円周 1 との間に、

$$1.01 < L/1 < 2.00$$

の関係を満たすことが好ましい。トナー粒子の周辺長 L が 1.01×1 より小さいと凹凸がほとんどないことになり、 2.00×1 より大きいと、細かい微小凹凸が数多く存在するか、または落差の大きい凹凸が存在することになる。トナー粒子の周辺長 L が 1.01×1 より小さい場合には、凹凸が微小すぎて、作用効果が発揮されなくなり、トナー粒子の周辺長 L が 2.00×1 より小さい場合には、実質的な形状が不定形に近づき、高画質が得にくく、さらに、現像器中の微粉化も起こりやすくなる。

【0038】本発明におけるトナー粒子の投影面とは、電子顕微鏡を用い、少なくとも $2,000$ 倍以上、好ましくは $5,000$ 倍で粒子の輪郭に焦点を合わせて得た画像を意味し、さらにルーゼックス 5000 を用いて、図2(a)に示すように内接円、外接円の半径 r 、 R を求め、さらに図2(b)に示すように周辺長 L を求めた。

【0039】このようなトナー画像、少なくとも 50 個、好ましくは 100 個以上について、 R 、 r 、 L を測定し、その平均値が請求範囲に含まれていることが好ましい。

【0040】前述の表面異形化は表面相を主に構成する樹脂Aを形成するためのモノマーに溶解可能な極性樹脂をモノマー中に溶解させた後、通常の造粒～重合工程を

採ることにより達成することが出来る。

【0041】使用できる極性樹脂としては、(1)メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き含窒素単量体の重合体もしくはそれとスチレン又は不飽和カルボン酸エステルとの共重合体の如きカチオン性重合体、(2)アクリロニトリルの如きニトリル系単量体；塩化ビニルの如き含ハロゲン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸等の如き不飽和カルボン酸；不飽和二塩基酸；不飽和二塩基酸無水物；ニトロ系単量体の重合体もしくはそれとスチレン系単量体との共重合体；の如きアニオン性重合体が挙げられるが、特に何ら限定するものではない。

【0042】これらの極性樹脂の中でも特にGPCによる分子量分布で重量平均分子量／数平均分子量(M_w/M_n)が好ましくは $1.2 \sim 10$ 、より好ましくは $1.5 \sim 5$ のものが良い。このような樹脂をモノマー中に加え造粒～重合すると、樹脂Aを主体とする相(A相)と成分Bを主体とする相(B相)との相分離を促進する。すなわちA相とB相との界面がはっきりしたものとなりA相に含まれる成分Bの濃度が著しく低下する。その結果、トナー自身のカプセル構造がより顕著となり耐ブロッキング性の向上と定着性の向上との両立がより可能となる。

【0043】さらに上記の如き傾向は極性樹脂の酸価が高いものほど顕著であり、酸価が好ましくは 5 以上、より好ましくは 20 以上の時、相分離が促進される。しかも酸価が高いものについてはA相中でもトナー粒子表面近傍により偏在しやすく、その結果トナーの表面の形状に大きく影響を及ぼし表面が陥没した形の凹凸トナーが入手可能となる。詳細は不明であるが酸価の高い樹脂は造粒～重合初期においてトナー粒子表面近傍に集まり、モノマーの重合反応が進むにつれていくつかの極性樹脂が集まった一種の集合体として表面近傍に集まるようになる。やがてモノマーのポリマー化による体積収縮が起こるようになると前記の極性樹脂の偏在の仕方次第で収縮の度合いが大きく異なり、やがて表面が陥没した形の異型化トナー粒子になるものと推測した。酸価が 5 未満のものについてはこういった効果が少ない。

【0044】また逆に酸価が高すぎるものについては、トナー粒子の表面状態が大きく乱れて造粒性が著しく低下してしまうため好ましくなく、酸価は好ましくは $5 \sim 100$ 、より好ましくは $20 \sim 80$ であることが良い。酸価が $20 \sim 80$ であっても M_w/M_n が 10 以上であればモノマー中での均一分散がしづらく、やはり目的の粒度分布を有するトナーは得られにくくなる傾向にある。当然モノマー中に均一溶解しないような M_w の極端に高い極性樹脂については本発明で用いている懸濁重合法トナーには適用が困難である。極性樹脂の代わりに極性モノマーを用いて重合を行っても決して異型化することではなく、むしろ極性モノマーをより多く用いて重合す

ると造粒性が著しく低下してしまう傾向にある。よって前述の如き凹凸形状を表層に有するトナーを入手するためには酸価の高い極性樹脂の使用が必要不可欠である。

【0045】本発明に使用する重合開始剤としては重合反応時に半減期0.5～30時間であるものを、重合性単量体の0.5～20重量%の添加量で重合反応を行うと、分子量1万～10万の間に極大を有する重合体を得、トナーの望ましい強度と適当な熔融特性を与えることが出来る。重合開始剤例としては、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキシドの如き過酸化系重合開始剤が挙げられる。

【0046】本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー材料中に荷電制御剤を添加しておくことが好ましい。これら荷電制御剤としては、公知のもののうち、重合阻害性、水相移行性の殆どないものが用いられ、例えば正荷電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、四級アンモニウム塩、アミン系及びポリアミン系化合物が挙げられ、負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物、含金属モノアゾ系染料化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0047】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、鉄黒、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6の如き染料、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、C. I. ピグメントレッド122、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、キナク

リドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGの如き顔料が挙げられる。

【0048】本発明においては重合法を用いてトナーを得るため、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサンでグラフト処理を行ってもよい。

【0049】本発明では、磁性体を添加してもよいが、これも表面処理を行って用いるのが好ましい。

【0050】本発明で用いることのできる各種特性付与を目的とした添加剤は、トナーに添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の重量平均粒径の1/10以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、例えば、以下のようなものが用いられる。

1) 流動性付与剤：金属酸化物（例えば酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン）、カーボンブラック及びフッ化カーボン。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

2) 研磨剤：金属酸化物（例えばチタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロム）、窒化物（例えば窒化ケイ素）、炭化物（例えば炭化ケイ素）、金属塩（例えば硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム）。

3) 滑剤：フッ素系樹脂粉末（例えばフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン）、脂肪酸金属塩（例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム）。

4) 荷電制御性粒子：金属酸化物（例えば酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム）、カーボンブラック。

【0051】これら添加剤は、トナー粒子100重量部に対し、0.1～10重量部が用いられ、好ましくは0.1～5重量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、又、複数併用しても良い。

【0052】本発明のトナー製造方法では、一般に上述のトナー組成物、すなわち重合性単量体中に着色剤、離型剤、可塑剤、結着剤、荷電制御剤、架橋剤、磁性体の如きトナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために

入れる有機溶媒、分散剤を適宜加えて、単量体組成物を調製し、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機に依って均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。さらに、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることも出来る。

【0053】造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

【0054】本発明で用いる懸濁重合法においては、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機分散剤または無機分散剤が使用でき、中でも無機分散剤が有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いので、好ましく使用出来る。こうした無機分散剤の例としては、磷酸カルシウム、磷酸マグネシウム、磷酸アルミニウム、磷酸亜鉛の如き磷酸多価金属塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き炭酸塩；メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き無機塩；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナの如き無機酸化物；が挙げられる。

【0055】これらの無機分散剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.2～20重量部を単独で使うことが好ましいが、超微粒子を発生し難いもののトナーの微粒化はやや苦手であるので、0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。

【0056】界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムが挙げられる。

【0057】これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中に該無機分散剤粒子を生成させることが出来る。例えば、磷酸カルシウムの場合、高速攪拌下、磷酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性の磷酸カルシウムを生成させることが出来、より均一で細かな分散が可能となる。

【0058】この方法を用いると、非常に細かい塩が得られ、安定した懸濁状態となるので、造粒性がよい。トナー形状としても、表面の凹凸の大きさ及び数が好まし

いものとなる。さらに、油滴が安定しているので、AとBの相分離が促進され、トナーの内部構造も好ましいものとなる。

【0059】この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合に依る超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。重合反応終期に残存重合性単量体を除去する時には障害となることから、水系媒体を交換するか、イオン交換樹脂で脱塩したほうが良い。無機分散剤は、重合終了後酸あるいはアルカリで溶解して、ほぼ完全に除去することが出来る。

【0060】前記重合工程においては、重合温度は40℃以上、一般には50～90℃の温度に設定して重合を行う。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられるべき離型剤やワックスの類が、相分離により析出して内包化がより完全となる。残存する重合性単量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を90～150℃にまで上げることは可能である。

【0061】前記条件下では重合転化率90%まではほぼ直線的に転化率は上がるが、トナーが固形化する90%以上では重合度の上昇が鈍り、重合転化率95%以上では非常に遅くなる。そのまま重合反応を進めて残留重合性単量体量を、1,000ppm以下となるよう操作しても良い。

【0062】本発明で用いるトナー粒子中に含有する有機溶剤、重合性単量体またはそれらの混合物を1,000ppm以下にする手段としては、①前述の如く重合反応を有機溶剤、重合性単量体又はそれらの混合物がトナー粒子中に1,000ppm以下になるまで継続する方法；②重合転化率が95%以上に達した時点で重合性単量体の消費を促進する方法；③中心部の低軟化点樹脂(B)を表面部のA相まで運ばずに有機溶剤、重合性単量体又はそれらの混合物をトナー粒子から除去する方法が挙げられる。

【0063】②の重合性単量体の消費を促進する方法としては、(a)重合転化率が95%以上に達した時点で重合反応温度を5～60℃、好ましくは10～50℃、より好ましくは20～40℃高くする方法、特に好ましくは高温で分解する重合開始剤を併用するのが良い；

(b)反減期の長い重合開始剤と、反減期の短い開始剤とを併用する方法；(c)複数の重合開始点を有する多官能の重合開始剤を使用する方法が挙げられる。

【0064】③のトナー粒子から有機溶剤、重合性単量体又はそれらの混合物を除去する方法としては、(d)重合反応終了後又は重合反応後半に還流を止めて常圧下あるいは減圧下で未反応の重合性単量体及び、あるいは有機溶媒を一部溜去する方法；(e)トナー粒子を低減圧下で脱気処理する方法が挙げられる。

【0065】最終的にトナー粒子中に含有される有機溶

剤、重合性単量体又はそれらの混合物は少なくとも1,000ppm以下、定着時に発生する重合性単量体及びその反応残渣、或は溶剤に依る異臭を感じなくするためには、より好ましくは100ppm以下にする。

【0066】重合転化率は、懸濁液1gに重合禁止剤を添加し、これをTHF4mlに溶解したものをを用いて、及び残留重合性単量体及び残留有機溶媒量の定量は、トナー0.2gをTHF4mlに溶解したものをを用いて、それぞれガスクロマトグラフィーにて以下の条件で内部標準法により測定した。

【0067】G. C. 条件

測定装置：島津GC-15A（キャピラリー付き）

キャリア：N₂, 2Kg/cm² 50ml/min.

split 10ml/13s

カラム：ULBON HR-1 50m×0.25mm

【0068】

【外1】

昇温： 50℃ 5min. 保持

↓ 10℃/min.

100℃

↓ 20℃/min.

200℃ 保持

試料量：2μl

標示物質：トルエン

【0069】本発明における粒度分布測定について述べる。

【0070】測定装置としては、コールターカウンターTA-II型（コールター社製）を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びCX-1パーソナルコンピューター（キヤノン製）を接続し電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。

【0071】測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、さらに測定試料を0.5～50mg加える。

【0072】試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして100μmアパチャーを用いて2～40μmの粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

【0073】これら求めた体積平均分布、個数平均分布より、重量平均粒径（D₄）を得る。

【0074】次に本発明における分子量測定方法を以下に示す。

【0075】1) サンプル調製

i) 標準試料

標準試料として、次に示した市販の標準ポリスチレンを用いる。

【0076】

【外2】

分子量	メーカー
8.42 × 10 ⁶	T*1
2.7 × 10 ⁶	W*2
1.2 × 10 ⁶	W
7.75 × 10 ⁵	T
4.7 × 10 ⁵	W
2.0 × 10 ⁵	W
3.5 × 10 ⁴	W
1.5 × 10 ⁴	W
1.02 × 10 ⁴	T
3.6 × 10 ³	W
2.35 × 10 ³	W
5.0 × 10 ²	T

*1 東洋ソーダ工業（株）

*2 ウォーターズ（Waters）社

【0077】これら12の標準ポリスチレンを次のように3グループに分ける。

① 8.42 × 10⁶, 7.75 × 10⁵, 3.5 × 10⁴, 3.6 × 10³

② 2.7 × 10⁶, 4.7 × 10⁵, 1.5 × 10⁴, 2.35 × 10³

③ 1.2 × 10⁶, 2.0 × 10⁵, 1.02 × 10⁴, 5.0 × 10²

【0078】30mlサンプルビンにグループ内の4試料を約3mg（ミクロスパーテルに1杯）ずつ取り、15mlのTHFを加え、室温に4hrs放置する（この間30分毎に1分間はげしく振る）。次いで、メンブランフィルター（再生セルロース, 0.45μm; 東洋濾紙製）を用いて濾過し、標準試料とする。

【0079】ii) 未知試料

試料60mgをサンプルビンに秤量し、さらにTHF15mlを加える。抽出条件は初期3hrsは30分毎に振とうしながら、室温に24hrs放置する。さらに、15分間超音波をかけ、抽出を充分行う。不溶分を遠心分離（500rpm/20min）により沈降させた後、その上澄液について、メンブランフィルター（再生セルロース, 0.45μm; 東洋濾紙製）を用いて濾過

し、サンプルとする。

【0080】2) GPC

装置としてウォーターズ社、150℃ ALC/GPCを用い、以下の条件下で測定した。

i) 溶媒 THF (キシダ化学製 特級)

ii) カラム ショーデックスA-802, A-803, A-804, A-805の4連結 (昭和電工製)

iii) 室温 28℃

iv) 流速 1.0 ml/min

v) 注入量 0.5 ml

vi) 検出器 RI

【0081】3) GPCデータ処理法

i) 検量線

・標準試料のクロマトグラムをとりピーク時の保持時間を読む。ピークが分かれている時はメインピークの時間とする。

・標準試料の分子量とピークの保持時間より検量線を引く。

ii) 未知試料

・未知試料のクロマトグラムをとりその保持時間から検量線を用いて分子量を算出する。

【0082】本発明におけるワックスの融点の測定は、DSC-7 (パーキンエルマー製) を用いて昇温速度10℃/minで行い、1回目の昇温時のDSCカーブにおいて、最大の吸熱を示すピークの頂点の温度を、ワックスの融点とする。

【0083】

【実施例】以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明する。なお、以下の配合における部数はすべて重量部である。

【0084】実施例1

0.1Mの Na_3PO_4 水溶液と1Mの CaCl_2 水溶液を用意する。TK式ホモミキサー (特殊機工業製) に0.1Mの Na_3PO_4 を451gとイオン交換水709gを投入し、12000rpmで攪拌した。1M CaCl_2 水溶液67.7gを、70℃に加温した上記ホモミキサー攪拌下に徐々に加え、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ をふくむ分散媒を得た。

【0085】スチレン 170g

2-エチルヘキシルアクリレート 30g

C. I. ピグメントブルー15:3 10g

スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 5g

($M_w=5$ 万, $M_w/M_n=2.5$, 酸価=50)

パラフィンワックス (mp. 70℃) 60g

ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物 3g

【0086】上記処方のうち、C. I. ピグメントブルー15:3とジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物とスチレンだけをエバライムダー (荏原製作所製) を用いて予備混合を行った。次に上記処方すべてを60

℃に加温し、溶解・分散して単量体混合物とした。さらに60℃に保持しながら、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) [$t_{1/2}=140$ min. at 60℃] 10g、及びジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート [$t_{1/2}=1,270$ min. at 60℃, $t_{1/2}=80$ min. at 80℃] 1gを溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60℃、 N_2 雰囲気下においてTK式ホモミキサーにて10,000rpmで20分間攪拌し、トナー粒子サイズの懸濁液滴を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃で3時間反応させた。この時点での重合転化率は90%であった。その後、水蒸気の還流を止めて、液温を80℃とし更に10時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過、水洗、乾燥して重量平均径=8.2 μm のトナー粒子を得た。この時点での残留している重合性単量体は100ppmであった。このトナー粒子を45℃、50mmHgの減圧下で、12時間脱気処理を行った。この時点での残留している重合性単量体量は90ppmであった。

【0087】トナー粒子の表面は、陥没したような起伏を持ち不定形化していることが電子顕微鏡による観察で確認された。(R/r=1.07, L/l=1.15) さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする表層部とワックスを主体とする中心部に分かれており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0088】得られたトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が200 m^2/g である疎水性シリカ0.7部を外添したトナーを得た。このトナー7部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア93部を混合し、現像剤とした。

【0089】この現像剤を用いて、キヤノン製フルカラー複写機CLC-500で、未定着画像を得た。紙上のトナー量は、 $0.75 \pm 0.05 \text{ mg/cm}^2$ として、外部定着試験機を用いて定着試験を行った。このとき、定着ローラーとしては、シリコンゴム (HTV) にPF A樹脂を30 μm コートした材質で硬度55度のものを用いた。定着のプロセススピードは90 mm/sec として、100~220℃の温度範囲で5℃おきに温調し定着試験を行った。

【0090】その結果、定着温度域は、155℃~190℃となり、ワックスの離型効果が発揮された。

【0091】さらに50℃乾燥器中に10日間放置して以下の通りブロッキング試験を行ったところ評価は○であった。

【0092】乾燥器中で放置後のサンプル5gを60メ

ッシュを装備した細川ミクロン社製パウダーテスターに採取し、DC1.8V条件下にて20秒間振とうさせた。フルイに残ったトナー残量を測定し、下表の評価基

準に従い耐ブロッキング性の評価を行った。

【0093】

【表1】

60メッシュトナー残量 (g)	ブロッキング評価基準
0 - 1 未満	○
1 - 4 未満	△
4 以上	×

【0094】次に、CLC-500にて、20,000枚のランニングテストを行った結果、画像濃度が1.4以上で、カブリもなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られ、トナークリーニング不良も発生せず、複写機内のトナー飛散も目立たなかった。

【0095】実施例2

実施例1において極性樹脂を用いなかったことを除いて同様にして8.3 μ mのシアントナー粒子（重合性単量体含有量は230ppm）を得た。

【0096】得られたトナー粒子の実施例と同様に行った耐ブロッキング性の評価は○であった。

【0097】同様にして現像剤を調製し画出ししたところ、実施例1のトナーに比較して耐久とともに画像濃度が低下する傾向があり3000枚をすぎたあたりから軽微なクリーニング不良がみとめられた。耐久スタート時のトナーをFE-SEMにて観察したところ、表面の凹凸はなく真球状のトナーであった。さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする表層部とワックスを主体とする中心部に分かれており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0098】比較例1

実施例1において、反応3時間後も同じ状態を保ち、計8時間後、重合転化率が99%以上に達した時点で、トナー粒子を取り出して分散剤の洗浄、乾燥処理を行った。この時点で、残留重合性単量体含有量は7,000ppmであった。得られたトナー粒子の実施例1と同様に行った耐ブロッキング性の評価は×であった。このトナー粒子を用いて実施例1と同様にして現像剤を調製し画出しを行ったところ、実施例1と変わらぬ良好な画像であった。しかし、定着装置周辺よりスチレン臭がした。このトナーを35℃の環境下に1か月間放置したところ、トナートリボが極めて低下し、非常にカブリの多い画像となった。

【0099】実施例3

実施例1において用いる極性樹脂の代わりにMw=30000, Mw/Mn=3.8, 酸価0.2のスチレン-ブチルアクリレート共重合体に代えたことを除いて同様

にして重量平均径8.6 μ mのシアントナー粒子（重合性単量体含有量は210ppm）を得た。

【0100】得られたトナー粒子の実施例1と同様に行った耐ブロッキング性の評価は○であった。

【0101】得られたトナー粒子の粒度分布はかなりブロードでありしかも表面の凹凸はなく真球状のトナーであった。さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする表層部とワックスを主体とする中心部に分かれており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。実施例1と同様にして現像剤を調製し画出ししたところ、実施例1のトナーに比較して耐久とともに画像濃度が低下する傾向があり3000枚をすぎたあたりから軽微なクリーニング不良がみとめられた。

【0102】実施例4

実施例1において、ワックス量を20g（10部）に減らした以外は同様にしてトナー粒子を得た。得られたトナー粒子中に残留している重合性単量体は60ppmであった。

【0103】得られたトナーの実施例1と同様にして行った耐ブロッキング性の評価は○であった。

【0104】トナー粒子の表面は、陥没したような起伏を持ち不定形化していることが電子顕微鏡による観察で確認された。（R/r=1.06, L/l=1.13）さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする表層部とワックスを主体とする中心部に分かれており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0105】得られたトナー粒子を用いて実施例1と同様にして現像剤を調製し、同様にして定着試験を行った結果定着温度域は160～170℃であり実施例1のトナーに比較して定着温度領域が若干せまかった。

【0106】実施例5

実施例1において用いる極性樹脂をMw=10万, Mw/Mn=3.5, 酸価70のスチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体に代えたことを除いて同様

にして重量平均径 $8.0\mu\text{m}$ のシアントナー粒子を得た。

【0107】得られたトナー粒子の重合性単量体の含有量は 180ppm であった。

【0108】得られたトナー粒子の実施例1と同様に行った耐ブロッキング性の評価は○であった。

【0109】トナー粒子の表面は、陥没したような起伏を持ち不定形化していることが電子顕微鏡による観察で確認された。 $(R/r=1.08, L/l=1.08)$ さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする表層部とワックスを主体とする中心部に分かれており、表面から粒子の粒径の 0.15 倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0110】実施例1と同様にして現像剤を調製し 10000 枚の耐久を行ったところ、画像濃度の変動も少なく常に安定した画像が得られ、クリーニング不良も全く観察されなかった。また耐久後のトナーをFE-SEMにて観察したところ、耐久前とほぼ同様の表面凹凸化したトナーであること、ならびに、表面に付着されているシリカを確認した。

【0111】実施例6

実施例1において用いる極性樹脂を $M_w=5.8$ 万、 $M_w/M_n=3.0$ 、酸価 63 のスチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体に代え、さらにパラフィンワックスの量を 50g 、用いる顔料をC.I.ピグメントレッド 122 10g に代えほぼ同様にして重量平均径 $7.9\mu\text{m}$ のマゼンタトナー粒子を得た $(R/r=1.03, L/l=1.05)$ 。

【0112】トナー粒子の製造にあたっては、 60°C で 4 時間重合反応を行わせしめた後、減圧度(絶対圧力) 188Torr 、 65°C で 5 時間減圧蒸留し未反応の重量性単量体を留去させ、その後実施例1と同様にして乾燥処理を行った。最終のトナー粒子入手時点での残留している重合性単量体は 45ppm であった。

【0113】得られたトナー粒子の実施例1と同様に行った耐ブロッキング性の評価は○であった。

【0114】トナー粒子の表面は、陥没したような起伏を持ち不定形化していることが電子顕微鏡による観察で確認された。 $(R/r=1.03, L/l=1.05)$

さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする表層部とワックスを主体とする中心部に分かれており、表面から粒子の粒径の 0.15 倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0115】得られたトナー粒子を用い実施例1と同様にして現像剤を調製し画出したところ、実施例1と同様に良好な画像が得られた。

【0116】現像剤調製直後のトリボが $-28.0\mu\text{C/g}$ であったのに対し、 35°C の環境下に 1 ヶ月放置したトナーのトリボも $-26.8\mu\text{C/g}$ と極めて安定しており、耐保存性、耐ブロッキング性、帯電安定性に優れたトナーであることが明らかとなった。

【0117】比較例2

実施例1において、反応 3 時間後も同じ状態を保ち、計 8 時間後、重合転化率が 99% 以上に達した時点で、水蒸気の還流を止めて液温を 95°C として 3 時間保持した後、トナー粒子を取り出して分散剤の洗浄・乾燥処理を行った。この時点で得られたトナー粒子の重合性単量体含有量は 500ppm であった。

【0118】得られたトナー粒子の表面状態を透過型電子顕微鏡で観察したところ表面にワックス成分の存在が認められ実施例1と同様に行った耐ブロッキング性の評価は×であった。

【0119】

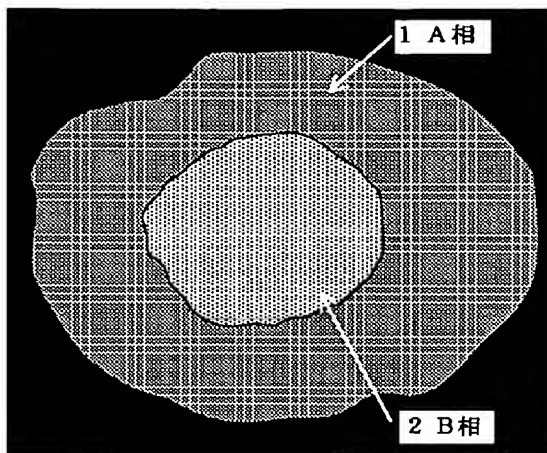
【発明の効果】本発明のトナーは、高軟化点樹脂(A)を主体とするA相と、低軟化点物質(B)を主体とするB相とに分離した構造を有しており、B相はトナー粒子表面からトナー粒径の 0.15 倍の深さまでの表面近傍に存在せず、かつ、有機溶剤、重合性単量体又はそれらの混合物を $1,000\text{ppm}$ 以下含有しているので、低温定着性及び離型性に優れかつ耐ブロッキング性に優れており、さらに安定して高い現像性を示し、長期間の使用で性能の変化がない又は少ない。

【図面の簡単な説明】

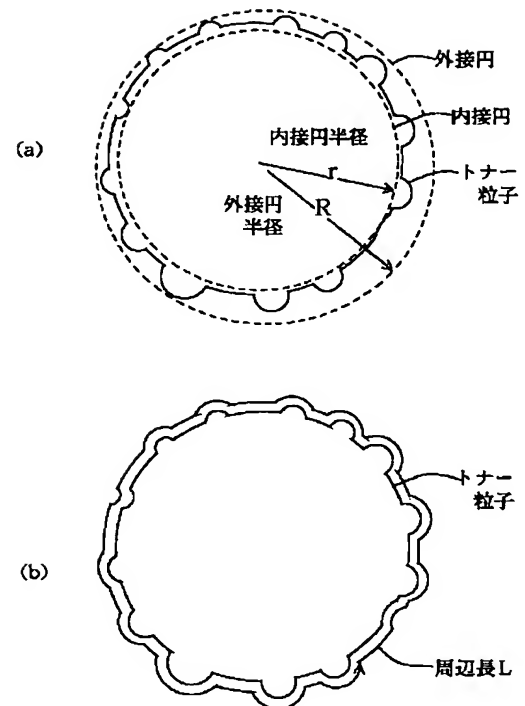
【図1】本発明に係るトナーが2相に分離した状態を示す断面図である。

【図2】本発明に係るトナーの外形条件を説明するための図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 千葉 建彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 永塚 貴幸
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内